

10/ 80 1543

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Gerard HILLION, et al.

Serial No. : New

Filed : March 17, 2004

For : PROCESS FOR PREPARATION OF A CATALYST BASED ON ZINC
ALUMINATE AND THE CATALYST THAT IS OBTAINED

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

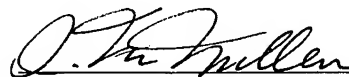
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	03/03.317	March 17, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2130

Date: March 17, 2004

THIS PAGE BLANK (USP)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <u>17/03/2003</u> LIEU <u>93</u> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <u>17 MARS 2003</u>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX																															
Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/CS																																	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie																															
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes																															
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>																															
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>																															
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>																															
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																															
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																															
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE D'ALUMINATE DE ZINC ET CATALYSEUR OBTENU																																	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> Pays ou organisation _____ N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> Pays ou organisation _____ N° _____ Date <table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»																															
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique																															
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE																															
Prénoms																																	
Forme juridique																																	
N° SIREN		<table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																															
Code APE-NAF		<table border="1"><tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>																															
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau																															
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX																															
	Pays	FRANCE																															
Nationalité		FRANCAISE																															
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03																															
Adresse électronique (facultatif)																																	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»																																	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 17/03/2003 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0303317 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 © W / 010801
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		FB/CS	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	[][][][][][]	
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i> [][][][][]	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEUX	

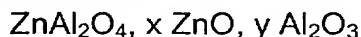
La présente invention est relative à un procédé de préparation d'aluminate de zinc à partir d'alumine, d'oxyde de zinc, seul ou partiellement substitué par du nitrate de zinc.

Le procédé de l'invention comprend un enchaînement d'étapes de mélange, de malaxage, d'extrusion, de séchage et de calcination, menées dans des conditions particulières, qui seront définies ci-après.

On sait que les aluminates de zinc peuvent être utilisés comme catalyseurs dans la fabrication des esters de monoalcools de C1 à C6 d'acides gras de C6 à C26 à partir de différentes sources d'huiles, sans que les éléments métalliques constituant le catalyseur se retrouvent en solution dans les effluents de réaction.

Des procédés de préparation de tels catalyseurs ont déjà été décrit dans la littérature et dans différents brevets français délivrés au nom du même demandeur : FR-B-2 752 242, 2 772 756 et 2 794 768, sans que la résistance à l'écrasement ait été prise en considération.

L'objet de la présente invention est de fournir un nouveau procédé d'obtention d'un oxyde mixte de formule



(x et y étant compris entre 0 et 2) ayant plus particulièrement une structure de type spinelle, possédant une résistance à l'écrasement SHELL supérieure ou égale à 1 MPa et susceptible d'être utilisé dans des procédés de catalyse hétérogène en lit fixe.

Le procédé de l'invention peut être défini par le fait qu'il comprend successivement :

- une étape (a) de mélange de l'oxyde de zinc éventuellement substitué au moins en partie par un sel de zinc (par exemple nitrate ou carbonate de zinc), d'eau et d'acide nitrique ;
- une étape (b) de malaxage du mélange précédemment obtenu avec un gel d'alumine peptisée en présence d'un mélange eau/acide nitrique ;
- une étape (c) d'extrusion sous pression de la pâte issue de l'étape de malaxage ;
- une étape (d) de séchage en deux phases successives la première à une température inférieure à 100 °C, la seconde à une température d'au moins 100 °C ;

- et une étape (e) de calcination effectuée par exemple à une température de 700 °C pendant 2 heures.

Dans les catalyseurs aluminates de zinc obtenus par le procédé de l'invention, le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ est en général compris entre 95/5 et 56/44 ; il est de préférence de 70/30.

On a remarqué d'une façon surprenante que l'ordre d'introduction des divers constituants, le remplacement partiel ou total de l'oxyde de zinc par un autre composé de zinc susceptible de se décomposer thermiquement, tel que par exemple le nitrate ou le carbonate, ainsi que l'addition de quantités plus ou moins importantes d'acide nitrique en solution dans l'eau agissant comme agent de peptisation de l'alumine ou comme agent chimique permettant de transformer totalement ou partiellement l'oxyde de zinc en nitrate de zinc, pouvaient être responsables de la modification de certaines propriétés physiques ou mécaniques du catalyseur.

Dans le procédé de préparation de l'aluminate de zinc de l'invention, la substitution d'une partie du ZnO par du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ peut être comprise entre 10 et 100 % du zinc total et de préférence entre 25 et 40 % du zinc total.

D'autre part, les post-traitements tels que les conditions de séchage et de calcination peuvent également influencer sur les caractéristiques et notamment la résistance à l'écrasement.

L'étape (a) de mélange de l'oxyde de zinc en général avec au moins un sel de zinc choisi parmi le nitrate et le carbonate est réalisée en présence d'une solution aqueuse d'acide nitrique pendant un temps compris entre 30 et 60 minutes dans un récipient muni d'un agitateur jusqu'à la consistance d'une crème épaisse.

L'étape (b) de malaxage intime du gel d'alumine avec le mélange précédent est généralement réalisé dans un mélangeur-extrudeur. On introduit dans un premier temps le gel d'alumine, sur lequel on ajoute rapidement le mélange d'oxyde de zinc, de sel de zinc et d'eau/acide nitrique. Le temps de malaxage est compris par exemple entre 60 et 120 minutes. La température s'élève progressivement pour atteindre une valeur comprise par exemple entre 60 et 65 °C. Une addition d'eau peut être envisagée pour que la consistance de la pâte réponde aux critères de l'homme de l'art.

L'étape (c) d'extrusion est généralement réalisée sur une filière d'un diamètre compris entre 1,5 et 3,7 mm de diamètre. Pendant cette étape, la pression à exercer sur la filière est en général supérieure à 20 bar (2 MPa), de façon à obtenir des extrudés compacts et possédant un état de surface sans défaut. Les extrudés récupérés en fin d'opération lorsque la pression est inférieure à cette valeur de 20 bar ne sont en général pas conservés.

Dans l'étape (d), réalisée en général dans une étuve ventilée, les conditions de séchage peuvent modifier certaines propriétés mécaniques du catalyseur. En effet, si la température de séchage est supérieure ou égale à 100 °C, le départ rapide par ébullition de l'eau contenue au cœur des extrudés peut fragiliser ces derniers. Il est donc recommandé d'opérer cette étape de séchage suivant au moins deux phases de température successives : la première phase menée à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau, par exemple à 80 °C pendant 3 heures, puis une seconde phase menée à une température d'au moins 100 °C ; cette seconde phase peut comprendre par exemple un palier de 2 heures à 100 °C puis un palier de 2 heures à 150 °C. A l'issue de ce traitement, il convient que les extrudés n'accusent plus de perte de poids.

Dans l'étape (e), on calcine en général les extrudés dans un four à moufle de façon à former le spinelle d'aluminate de zinc. Les conditions de calcination peuvent être les suivantes :

- un temps de calcination compris entre 2 et 4 heures à une température comprise entre 400 et 700 °C, de préférence 2 heures à une température de 700 °C ;
- avec un gradient de montée en température compris entre 3 et 6 °C/ minute.

Dans ces conditions, la teneur résiduelle en oxyde de zinc (zincite), mesurée par diffraction X, est faible, souvent inférieure à 2 % en masse.

La caractérisation du spinelle d'aluminate de zinc appelé "Gahnite" et défini par la formule ZnAl_2O_4 peut également être effectuée par diffraction X.

La teneur massique de l'élément zinc du catalyseur obtenu peut être déterminée par fluorescence X. Elle est comprise, dans l'exemple utilisant un mélange respectif d'alumine et d'oxyde de zinc de 70/30 en poids, entre 22 et 24 % en zinc

Une des propriétés mécaniques des extrudés est mesurée par le test SHELL de résistance à l'écrasement qui est une méthode référencée (Shell

Method Series SMS1471-74 "Determination of Bulk Crushing Strength of Catalysts" ; Compression-Sieve Method). Elle permet de déterminer la résistance à l'écrasement en lit de solides et plus particulièrement de catalyseurs dans la gamme de pressions comprises entre 0 et 2,33 MPa. Elle s'applique aux billes ou
5 aux extrudés (ayant une longueur inférieure ou égale à 6 mm).

Le principe de cette méthode est le suivant :

Après avoir placé environ 20 cm³ de catalyseur dans un cylindre métallique de section interne connue, on applique par l'intermédiaire d'un piston une force croissante par paliers. Les fines obtenues aux différentes pressions sont séparées
10 par tamisage et pesées. Le tamis utilisé a une maille de 420 µm.

Ce test est surtout utilisé pour la mise en œuvre de catalyseurs en lit fixe. La résistance à l'écrasement en lit est déterminée par la pression en mégapascal (MPa) pour laquelle la quantité de fines cumulées passant à travers le tamis s'élève à 0,5 % en masse de l'échantillon. Cette valeur est obtenue en traçant sur
15 un graphique la masse de fines obtenue en fonction de la force appliquée sur le lit de catalyseur et en interpolant à 0,5 % en masse de fines cumulées.

Une valeur égale ou supérieure à 1 MPa permet d'assurer un chargement du catalyseur, en minimisant les risques de formation de fines susceptibles de boucher les crépines ou filtres placés en aval du réacteur de catalyse et qui
20 pourraient créer des pertes de charge importantes dans l'installation.

D'autre part, la composition massique des différents éléments métalliques, ainsi que certaines caractéristiques physiques et mécaniques du catalyseur sont des paramètres qui doivent être bien maîtrisés. Il s'agit en particulier du ratio Zn/Al exprimé en pourcent poids (déterminé par fluorescence X), des teneurs en
25 ZnAl₂O₄ (spinelle formé) et en ZnO libre résiduel (déterminées par diffraction X), de la surface BET, du volume poreux, de la résistance à l'écrasement SHELL, ainsi que de la densité de remplissage.

Les catalyseurs préparés comme décrit dans l'invention permettent de transestérifier des huiles végétales ou animales, neutres ou non, par catalyse
30 hétérogène avec des monoalcools de C1 à C6.

Les exemples suivants illustrent l'invention mais ne doivent en aucune manière en limiter la portée.

Dans ces exemples, pour préparer les aluminates de zinc, on a utilisé les produits et réactifs suivants :

- gel d'alumine de Condéa (teneur en eau : 25,925 % en poids) ;
- oxyde de zinc "Activ" de Bayer (teneur en eau : 5 % en poids) ;
- 5 - acide nitrique RP de Prolabo à 68 % ;
- nitrate de zinc à 6 molécules d'eau (RP de Prolabo) ;
- eau désionisée.

Le matériel utilisé pour effectuer le malaxage et l'extrusion des Exemples 1 à 5 est un malaxeur à bras Z du type Aoustin MX0,4 et une extrudeuse à piston du type RETMA avec filière d'un diamètre de 3 mm.

Pour des préparations plus importantes le matériel utilisé est un malaxeur-extrudeur bi-vis Aoustin MX2E pour les Exemples 6, 7 et 8.

Exemple 1

On introduit 75,6 g de gel d'alumine "Condéa", soit l'équivalent de 56 g de gel sec dans un malaxeur de type Aoustin MX0,4, avec 75 ml de solution aqueuse contenant 4,4 g d'acide nitrique à 68 % pds de pureté. On malaxe pendant 30 minutes.

On ajoute 24 g d'oxyde de zinc "Activ". On malaxe pendant 1 heure en ajoutant à intervalles réguliers 9 ml d'eau à quatre reprises soit un total de 36 ml d'eau.

On extrude ensuite sur l'extrudeuse RETMA équipée d'une filière d'un diamètre de 3 mm.

Le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (rapporté à la matière sèche) est de 70/30.

Les extrudés obtenus sont séchés 4 heures à 100 °C dans une étuve ventilée, puis à 150 °C pendant 3 heures, après quoi, on effectue d'une étape de calcination sous débit de 9,6 l/h d'air sec dans un four tubulaire que l'on amène à la température de 700 °C à raison de 7 °C/min. La température de 700 °C est maintenue pendant 2 heures. On laisse refroidir dans le four sous débit d'air.

Les valeurs de l'écrasement SHELL sont consignées dans le Tableau 1.

Exemple 2

On conserve un rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ identique, mais en substituant une partie du ZnO par du nitrate de zinc, ce dernier représentant 33 % du zinc total.

- 5 On malaxe au préalable le nitrate de zinc en présence de l'oxyde de zinc avant introduction du gel d'alumine.

Dans le malaxeur Aoustin MX0,4, on introduit 16 g de ZnO "Activ", puis on ajoute une solution aqueuse constituée de 30 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (soit l'équivalent de 8 g de ZnO) et de 15 ml d'eau désionisée. On malaxe pendant 10 30 minutes, puis on ajoute 75,6 g de gel d'alumine hydraté (soit 56 g ramené à la matière sèche) et 60 ml d'une solution aqueuse contenant 6 g d'acide nitrique à 68 %. On malaxe pendant 75 minutes. On obtient une pâte ferme que l'on introduit dans l'extrudeuse à piston RETMA. On extrude sur filière de diamètre 3 mm. Les extrudés obtenus sont séchés 4 heures à 100 °C dans une étuve ventilée, puis à 15 150 °C pendant 3 heures, suivi d'une étape de calcination sous débit de 9,6 l/h d'air sec dans un four tubulaire que l'on amène à la température de 700 °C à raison de 7 °C/min. La température de 700 °C est maintenue pendant 2 heures. On laisse refroidir dans le four sous débit d'air.

Les valeurs de l'écrasement SHELL sont consignées dans le Tableau 1.

20 **Exemple 3 (comparatif)**

Une variante concernant l'étape de calcination est réalisée sur une partie des extrudés issus de l'Exemple 2 après l'étape de séchage. L'étape de calcination se déroule, dans ce cas, sous atmosphère humide dans un four tubulaire. Les conditions sont les suivantes : On monte la température du four à 25 raison de 7 °C/min jusqu'à 700 °C. Le débit de 9,6 l/h d'air chargé à 50 % d'humidité est introduit à partir de 200 °C. La température de 700 °C est maintenue pendant 2 heures. Le refroidissement des extrudés est réalisé sous courant d'air sec à partir de 400 °C et jusqu'à refroidissement complet.

Les valeurs de l'écrasement SHELL sont consignées dans le Tableau 1.

30 **Exemple 4 (comparatif)**

On utilise les mêmes quantités de réactifs que dans l'Exemple 2, mais on modifie l'ordre d'introduction des différents constituants, comme suit :

On malaxe au préalable le gel d'alumine avec une solution nitrique de peptisation, puis on introduit du mélange aqueux de nitrate de zinc et d'oxyde de zinc.

5 Dans le malaxeur Aoustin MX0,4, on introduit 75,6 g de gel d'alumine (soit 56 g de matière sèche), puis 60 ml de solution aqueuse contenant 6 g d'acide nitrique à 68 % et on malaxe pendant 30 minutes. On ajoute successivement 16 g de ZnO, puis 50 g de la solution constituée de 30 g de nitrate de zinc et de 20 ml d'eau. On malaxe ce mélange pendant 75 minutes.

10 On obtient une pâte ferme que l'on introduit dans l'extrudeuse à piston RETMA. On extrude sur filière de diamètre 3 mm. Les extrudés obtenus sont séchés 4 heures à 100 °C dans une étuve ventilée, puis à 150 °C pendant 3 heures, après quoi on effectue une étape de calcination dans un four à moufle à 700 °C pendant 2 heures. On laisse refroidir dans le four sous atmosphère d'air.

Les valeurs de l'écrasement SHELL sont consignées dans le Tableau 1

15 **Exemple 5 (comparatif)**

On suit le même mode opératoire que dans l'Exemple 2, mais avec une substitution de 50 % en équivalent ZnO par du nitrate de zinc, au lieu des 33 % considérés dans l'Exemple 2.

20 Dans le malaxeur Aoustin MX0,4, on introduit 12 g de ZnO "Activ", puis on ajoute une solution aqueuse constituée de 45 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (soit l'équivalent de 8 g de ZnO) et de 15 ml d'eau désionisée. On malaxe pendant 30 minutes, puis on ajoute 75,6 g de gel d'alumine hydraté (soit 56 g ramené à la matière sèche) et 60 ml d'une solution aqueuse contenant 6 g d'acide nitrique à 68 %. On malaxe pendant 75 minutes. Les opérations qui suivent sont identiques
25 à celles détaillées dans l'Exemple 2.

Les valeurs de l'écrasement SHELL sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résultats du test de résistance à l'écrasement SHELL

Catalyseurs sous forme d'extrudés	Résistance à l'écrasement (exprimée en MPa)
Exemple 1	0,23
Exemple 2	0,83
Exemple 3	0,49
Exemple 4	0,43
Exemple 5	0,91

Exemple 6

Dans un malaxeur extrudeur bi-vis Aoustin MX2E, on introduit 483,5 g de gel d'alumine (Condéa) correspondant à 350 g d'alumine ramené au poids sec et 150 g d'oxyde de zinc "Activ" (Bayer) correspondant à 142,5 g d'oxyde de zinc ramené au poids sec, de façon à obtenir un mélange intime des oxydes. Puis on ajoute rapidement sur ce mélange agité, 370 ml d'une solution nitrique contenant 50 g d'acide nitrique à 68 % de pureté (soit 34 g d' HNO_3 pur). Le malaxage est assuré pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène à consistance ferme. Le sens de rotation de la vis est inversé et la pâte est facilement extrudée sur une filière de diamètre 3 mm. On obtient 833 g d'extrudés.

Le séchage est réalisé dans une étuve ventilée 4 heures à 100 °C, puis 3 heures à 150 °C. On obtient après refroidissement: 510 g d'extrudés.

La calcination est réalisée dans un four à moufle sous air. L'introduction des extrudés se fait à four froid. La montée en température est programmée avec un gradient de température de 10 °C/minutes jusqu'à atteindre la température de 700 °C, qui est maintenue pendant 2 heures. Le refroidissement est réalisé dans le four jusqu'à refroidissement complet. On obtient en final 423 g d'extrudés

La caractérisation du catalyseur est donnée dans le Tableau 2.

Exemple 7

Dans un Becher de 2 litres avec barreau aimanté, on introduit 450 g de nitrate de zinc cristallisé à 6 molécules d'eau, puis 225 ml d'eau désionisée et 45 g d'acide nitrique à 68 %.

Après dissolution du nitrate de zinc, on ajoute 240 g d'oxyde de zinc, puis on laisse en contact sous agitation pendant 45 minutes.

Dans le malaxeur extrudeur bi-vis, on introduit 1134 g de gel d'alumine, soit l'équivalent de 840 g de produit sec. Dès la mise en route des bras du malaxeur, on ajoute le mélange précédemment obtenu et constitué du nitrate de zinc, d'oxyde de zinc, d'acide nitrique et d'eau. Après 2 minutes de mélange, on provoque la peptisation de l'alumine par l'ajout de 700 ml d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide nitrique à 68 %. On rince le Becher ayant contenu les composés de zinc avec 55 ml d'eau et on ajoute l'eau de rinçage sur la pâte présente dans le malaxeur. On laisse malaxer 75 minutes sur malaxeur ouvert jusqu'à obtention d'une pâte homogène ferme.

On extrude sur filière de diamètre 3 mm après inversion du sens de rotation de la vis. On obtient 3116 g d'extrudés.

Le séchage est réalisé dans une étuve ventilée à 100 °C pendant 4 heures, puis à 150 °C pendant 3 heures. Après refroidissement, on obtient 1618 g d'extrudés.

La calcination est réalisée dans un four à moufle avec introduction du produit "four froid". On programme la montée en température avec un gradient de 10 °C/min jusqu'à atteindre la température de 700 °C, que l'on maintient pendant 2 heures. On obtient en final, après refroidissement à l'air, 1257 g d'extrudés.

La caractérisation du catalyseur est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2 -récapitulatif des résultats des catalyseurs des Exemples 6 et 7

Analyses	Unités	Catalyseur de l'Exemple 6	Catalyseur de l'Exemple 7
Surface spécifique BET	m ² /g	142	92
Porosité au mercure : - Volume de Hg - Densité de grain	ml/g g/ml	0,52 1,284	0,45 1,460
PAF (Perte au feu) 3 h à 1000 °C	% en poids	7,0	4,3
Ecrasement SHELL	MPa	0,71	1,05
Densité de remplissage	g/ml	0,780	0,796
Géométrie diamètre moyen	mm	2,7	2,4
Teneur en zinc (Fluorescence X)	% en poids	23	23,2
Teneur en ZnAl ₂ O ₄ (gahnite)	% en poids	55	61,0
Teneur en Al ₂ O ₃ (alumine gamma)	% en poids	40	37,2
Teneur en ZnO (zincite)	% en poids	4,0	1,8

Exemple 8

Tout en conservant le rapport massique Al₂O₃/ZnO de 70/30, une variante à ce mode de préparation a permis d'obtenir de bonnes performances mécaniques aux extrudés en favorisant, dans certaines conditions, la formation *in situ* du nitrate de zinc par action directe d'une solution aqueuse d'acide nitrique et d'oxyde de zinc.

Ce mode opératoire présente certains avantages, notamment de permettre d'utiliser un seul composé de zinc, l'oxyde de zinc "Activ" de Bayer, et également de diminuer de l'ordre de 30 % la quantité de vapeurs nitreuses générée lors de l'étape de calcination.

Dans un Becher de 2 litres avec barreau aimanté, on introduit 360 g d'oxyde de zinc "Activ", puis on y verse 900 ml d'une solution aqueuse contenant

180 g d'acide nitrique à 68 % ; on maintient le mélange agité pendant 30 minutes, puis on laisse en contact 24 heures à température ambiante.

Dans le malaxeur-extrudeur bi-vis, on introduit 1134 g de gel d'alumine, soit l'équivalent de 840 g de produit sec. Dès la mise en route des bras du malaxeur
5 on ajoute le mélange précédemment obtenu et constitué d'une suspension d'oxyde de zinc dans le mélange eau/acide nitrique. On rince ensuite le récipient ayant contenu le mélange ZnO/eau-acide nitrique avec 250 ml d'une solution aqueuse contenant 45 g d'acide nitrique à 68 %. On malaxe pendant 90 minutes en ajoutant séquentiellement 400 ml d'eau de façon à obtenir une consistance de
10 pâte souple et ferme. On extrude sur filière de diamètre 3 mm après inversion du sens de rotation de la vis.

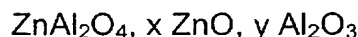
Le séchage est réalisé dans une étuve ventilée à 100 °C pendant 4 heures, puis à 150 °C pendant 3 heures.

La calcination est réalisée dans un four à moufle avec introduction du
15 produit four froid. On programme la montée en température avec un gradient de 10 °C/minute jusqu'à atteindre la température de 700 °C, que l'on maintient pendant 2 heures. On refroidit lentement dans le four sous atmosphère d'air.

Les extrudés ainsi obtenus possèdent une valeur d'écrasement SHELL de 1,12 MPa.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur comprenant de l'aluminate de zinc répondant à la formule :



5 (x et y étant compris entre 0 et 2),

caractérisé par le fait qu'il comprend successivement :

- une étape (a) de mélange de l'oxyde de zinc éventuellement substitué au moins en partie par un sel de zinc (par exemple nitrate ou carbonate de zinc), d'eau et d'acide nitrique ;
 - 10 - une étape (b) de malaxage du mélange précédemment obtenu avec un gel d'alumine peptisée en présence d'un mélange eau/acide nitrique ;
 - une étape (c) d'extrusion sous pression de la pâte issue de l'étape de malaxage ;
 - 15 - une étape (d) de séchage en deux phases successives la première à une température inférieure à 100 °C, la seconde à une température d'au moins 100 °C ;
 - et une étape (e) de calcination.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) comprend le mélange de l'oxyde de zinc avec au moins un sel de zinc choisi parmi le nitrate et le carbonate en présence d'une solution aqueuse d'acide nitrique.
- 20 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'étape (a) est effectuée pendant un temps compris entre 30 et 60 minutes dans un récipient muni d'un agitateur jusqu'à la consistance d'une crème épaisse.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'étape (b) de malaxage est réalisée dans un mélangeur-extrudeur.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que, dans l'étape (b), on introduit dans un premier temps le gel d'alumine sur lequel on ajoute rapidement le mélange d'oxyde de zinc, de sel de zinc et d'eau/acide nitrique, le temps de malaxage étant compris entre 60 et 120 minutes.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que, pendant le malaxage, la température s'élève progressivement pour atteindre une valeur comprise entre 60 et 65 °C.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé en ce que on ajoute de l'eau pendant le malaxage pour atteindre une consistance convenable de la pâte.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'étape (c) consiste à extruder sur une filière d'un diamètre compris entre 1,5 et 3,7 mm de diamètre la pâte ainsi obtenue.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que, dans l'étape (c) on exerce sur la filière une pression supérieure à 20 bar, de façon à obtenir des extrudés compacts et possédant un état de surface sans défaut.
10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 caractérisé en ce que, lorsque, en fin d'opération, la pression redevient inférieure à 20 bar, on ne conserve pas les extrudés récupérés.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que, l'étape (d) de séchage est réalisée dans une étuve ventilée.
12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que, l'on opère ladite première phase de séchage à environ 80 °C pendant 3 heures, puis l'on opère ladite seconde phase de séchage en deux paliers, à 100 °C pendant environ 2 heures puis à environ 150 °C pendant environ 2 heures.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que l'étape (e) est réalisée à une température comprise entre 400 et 700 °C pendant un temps de compris entre 2 et 4 heures
14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'étape (e) est réalisée à une température d'environ 700 °C pendant environ 2 heures avec un gradient de montée en température compris entre 3 et 6 °C/ minute.
15. Catalyseur comprenant de l'aluminate de zinc répondant à la formule :
$$\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ ZnO}, y \text{ Al}_2\text{O}_3$$
(x et y étant compris entre 0 et 2),

obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce qu'il présente teneur résiduelle en zincite, mesurée par diffraction X, inférieure à 2 % en masse.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		030331
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE D'ALUMINATE DE ZINC ET CATALYSEUR OBTENU		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		HILLION
Prénoms		Gérard
Adresse	Rue	10 place du Cassan
	Code postal et ville	19 15 12 10 HERBLAY
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		LEPORQ
Prénoms		Serge
Adresse	Rue	9 rue Villandry
	Code postal et ville	17 18 12 10 10 MANTES LA VILLE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		LE PENNEC
Prénoms		Dominique
Adresse	Rue	16 rue du Clos des Bourgognes
	Code postal et ville	17 18 19 11 10 ORGERUS
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 13 mars 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Codé de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303317
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN CATALYSEUR A BASE D'ALUMINATE DE ZINC ET CATALYSEUR OBTENU		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DELFORT
	Prénoms	Bruno
Adresse	Rue	15 rue Broca
	Code postal et ville	75005 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 13 mars 2003 Alfred ELMALAH Directeur - Propriété Industrielle		